INSTITUTO TECNOLÓGICO VALE

VALE

PROD. TEC. ITV DS - N026/2020

DOI: 10.29223/PROD.TEC.ITV.DS.2020.26.Pinto

PRODUÇÃO TÉCNICA ITV DS

BIOCARVÃO DE AÇAÍ E COMPOSTO COMERCIAL SOBRE A CINÉTICA E A BIODISPONIBILIDADE DE FÓSFORO EM ESTÉRIL DA MINERAÇÃO DE FERRO.

Duane Azevedo Pinto

Rafael Silva Guedes

Silvio Junio Ramos

Yan Nunes Dias

Markus Gastauer

Cecílio Fróis Caldeira Jr

Antonio Rodrigues Fernandes

Belém/PA

2020

VISIT…

LANZAROTE Caliente.com

Título: Biocarvão de açaí e composto comercial sobre a cinética e a biodisponibilidade de fósforo em estéril da mineração de ferro.	
PROD. TEC. ITV DS - N0026/2020	**Revisão**
Classificação: ( ) Confidencial ( ) Restrita ( ) Uso Interno ( ) Pública	**00**

Informações Confidenciais - Informações estratégicas para o Instituto e sua Mantenedora. Seu manuseio é restrito a usuários previamente autorizados pelo Gestor da Informação.

Informações Restritas - Informação cujo conhecimento, manuseio e controle de acesso devem estar limitados a um grupo restrito de empregados que necessitam utilizá-la para exercer suas atividades profissionais.

Informações de Uso Interno - São informações destinadas à utilização interna por empregados e prestadores de serviço

Informações Públicas - Informações que podem ser distribuídas ao público externo, o que, usualmente, é feito através dos canais corporativos apropriados.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

P659 Pinto, Duane Azevedo.

Biocarvão de açaí e composto comercial sobre a cinética e a biodisponibilidade de fósforo em estéril da mineração de ferro./ Duane Azevedo Pinto; Rafael Silva Guedes; Silvio Junior Ramos; Yan Nunes Dias; Markus Gastauer; Cecílio Fróis Caldeira Jr; Antonio Rodrigues Fernandes. -- Belém, 2020.

22 p. : il.

Relatório Técnico (Instituto Tecnológico Vale) – 2020
PROD.TEC.ITV.DS.N026/2020
DOI 10.29223/PROD.TEC.ITV.DS.2020.26.Pinto

1. P Histerese. 2. Recuperação do solo. 3. Mineração de Fe. 4. Carajás. I. Guedes, Rafael Silva. II. Ramos, Silvio Junior. III. Dias, Yan Nunes. IV. Gastaur, Markus. V Caldeira Jr., Cecílio Fróis. VI. Fernandes, Antonio Rodrigues. VII Título.

CDD 23. ed. 631.4098115

Bibliotecária responsável: Nisa Gonçalves / CRB 2 – 525

RESUMO EXECUTIVO

A retenção de P gera baixa utilização desse elemento pelas plantas e pode ser um dos principais problemas para o manejo de fertilização do solo em áreas ricas em óxidos de Fe, como encontrado nas áreas de exploração desse elemento na Província Mineral de Carajás (PMC). Como forma de minimizar os efeitos da retenção de P, materiais orgânicos, como biocarvão ou compostos comerciais, podem ser uteis para manter a disponibilidade de P e retardar a imobilização desse elemento no solo, beneficiando, por exemplo, a reabilitação de áreas impactadas pela mineração de Fe. O objetivo deste estudo foi avaliar a cinética de sorção e dessorção de P e índices de histerese em estéril proveniente da mineração de Fe submetido à adição de composto comercial e biocarvão de açaí. Para este propósito, um substrato coletado das pilhas de estéril de mineração de Fe na PMC foi incubado por 30 dias com biocarvão de açaí, composto orgânico comercial, e composto comercial+biocarvão, na proporção de 90% de estéril de mineração e 10% dos materiais orgânicos supracitados (m/m). A cinética de sorção e dessorção de P foi avaliada em solução contendo 10 mg L^{-1} de P em tempos de 0,5 a 24h e os dados foram modelados de acordo com a equação de pseudo-primeira ordem, considerando a presença de dois tipos de locais de reação, e os índices de histerese foram obtidos pela diferença entre as isotermas de sorção e dessorção. A mistura do estéril de mineração com biocarvão de açaí reduziu a sorção de P, enquanto que a dessorção foi aumentada em até 60% pela de biocarvão e/ ou composto comercial. O biocarvão de açaí também reduziu a histerese da sorção de P de 78 para 54,8%, além de tornar a fixação de P mais lenta nesse substrato. Assim, este estudo mostrou que o biocarvão de açaí e composto comercial podem maximizar os benefícios da fertilização com fosfato durante a reabilitação de áreas impactadas pela mineração de Fe. No entanto, como estes compostos podem causar efeitos diferentes sobre a dinâmica de P em estéril da mineração de Fe, é importante considerar seus efeitos sobre outros elementos, tais como micronutrientes, cuja disponibilidade pode ser afetada.

Palavras-chave: P Histerese; recuperação do solo; mineração de Fe; Carajás.

SUMÁRIO

1 **INTRODUÇÃO** 4
2 **MATERIAIS E MÉTODOS** 5
2.1 Origem do substrato 5
2.2 Aplicação dos tratamentos 5
2.3 Produção e caracterização do biocarvão e composto comercial 5
2.4 Análise química dos estéril de mineração após incubação 6
2.5 Experimentos de sorção e dessorção 7
2.6 Análise estatística 8
3 **RESULTADOS** 8
3.1 Condição do solo e disponibilidade de nutrientes 8
3.2 Sorção e dessorção acumulada e índices de histerese 9
3.3 Cinética de adsorção e dessorção 11
3.4 Capacidade máxima de adsorção 12
4 **DISCUSSÃO** 13
4.1 Influência de alterações orgânicas na disponibilidade de nutrientes em estéril de mineração.. 13
4.2 Influência do biocarvão e do composto comercial na adsorção e dessorção de P 14
4.3 Cinética de fósforo 16
4.4 Capacidade máxima de adsorção 17
5 **CONCLUSÃO** 17
REFERÊNCIAS 18

1. INTRODUÇÃO

A extração de minério de ferro (Fe) tem grande importância socioeconômica, no entanto, grandes quantidades de estéril/subprodutos são gerados anualmente, e alterações drásticas na paisagem ocorrer através da formação de cavas de mineração e pilhas de estéril (THISTLE AND LANGSTON 2016). A reabilitação dessas áreas requer um planejamento complexo de revegetação e monitoramento da qualidade do solo, o que pode envolver o uso de plantas tolerantes e o gerenciamento da fertilidade do solo (BATEMAN et al., 2019). A baixa disponibilidade de fósforo (P) é um dos principais problemas em áreas ricas em Fe devido à interação (em reações de sorção) entre as espécies químicas de P e Fe (JIAO et al., 2018), o que incentiva a contornar as dificuldades envolvidas no manejo da fertilização com fosfato, especialmente em áreas de mineração onde a fertilização com o P é essencial para auxiliar o crescimento de plantas na revegetação.

Sorção é o termo usado para descrever a presença de três possíveis formas de retenção de um elemento ou molécula química e pode ocorrer como adsorção, precipitação ou difusão, difíceis de diferenciar na maioria dos experimentos (DONALD L. SPARKS 2003). As diferentes formas de retenção de fósforo são reguladas pela presença hidróxidos de Fe e Al, pela presença e tipo de minerais de silicato, bem como pelas características específicas do solo, tais como o pH e teor e tipo de matéria orgânica (MO)(NOBILE et al., 2020). A distribuição desses fatores no solo controla a disponibilidade de P, bem como a velocidade de retenção e a reversibilidade das reações de fixação (AUDETTE et al., 2016).

Um estudo cinético da sorção de P permite uma avaliação detalhada da dinâmica de retenção desse elemento, tendo em conta as taxas de sorção e dessorção em modelos, tais como modelos de pseudo-primeira ordem, em que pode considerar a presença de locais de sorção rápidas ou lentas (AHARONI AND SPARKS 1991). As reações de sorção e dessorção também podem ser descritas pelas isotermas em função do tempo, e quando as isotermas de sorção e dessorção não coincidem, a irreversibilidade do processo para esse tempo de avaliação fica evidente (Histerese) (MOSQUERA-VIVAS et al. 2018). Pesquisas demonstraram que a aplicação de composto orgânico e biocarvão pode aumentar a disponibilidade de P no solo (WEI et al., 2015; ZHOU et al., 2020). Entretanto, em áreas de mineração de Fe, ricas em óxidos e hidróxidos, onde a revegetação e a reabilitação ambiental são desafiadoras (GASTAUER et al., 2018), ainda

existem poucos estudos que mostram como essas alterações podem alterar a taxa de retenção e a reversibilidade do processo e contribuir para uma maior disponibilidade de P para o crescimento de plantas em áreas mineradas em reabilitação.

Portanto, em áreas de mineração de Fe, a aplicação de materiais orgânicos pode ser uma maneira eficiente de manter a disponibilidade de P por períodos mais longos e evitar sua perda por sorção, o que pode aumentar a eficiência da fertilização com fosfato nessas áreas. Nossa hipótese é a de que a aplicação de composto comercial e biocarvão de açaí podem prolongar a disponibilidade de P e aumentar a reversibilidade de sua sorção em um substrato de mineração de Fe. Portanto, o objetivo deste estudo foi avaliar a cinética de sorção e dessorção de P e o índice de histerese em estéril da mineração de Fe submetidos à aplicação de composto comercial e biocarvão de açaí.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Origem do substrato

O substrato utilizado neste estudo foi de estéril de mineração derivado da exploração de minério de ferro, em um dos maiores complexos de mineração do mundo, localizado na Província Mineral de Carajás, Brasil (6° 3'15.42"S e 50°10'43.52"O). Esse estéril de mineração é depositado em áreas especificas, formando pilhas de estéril, que são revegetadas para desencadear a recuperação ambiental.

2.2 Aplicação dos tratamentos

O experimento foi conduzido sob condições controladas de temperatura e umidade em ambiente de estufa, utilizando vasos de 2 dm^3. Os tratamentos aplicados na base da matéria seca (m/m) foram 90% de estéril de mineração com 10% de biocarvão de açaí (EB); 90% de estéril de mineração com 10% de composto comercial (EC); 90% de estéril de mineração com 5% de biocarvão de açaí e composto comercial (EBC); e estéril de mineração sem a adição de qualquer material orgânico (tratamento de controle, E); cada tratamento teve três repetições. Após a geração das misturas, as amostras forma incubadas a 60 % da umidade da capacidade de campo por 30 dias para posterior avaliação. As amostras foram totalmente agitadas por 10 min diariamente.

2.3 Produção do biocarvão e caracterização dos compostos orgânicos

O biocarvão de açaí foi produzido a partir de caroço de açaí (*Euterpe oleracea*), adquiridas em mercados urbanos na cidade de Belém, Pará. O açaí é consumido em grande quantidade na região amazônica, de modo que o caroço resíduo proveniente do

beneficiamento do açaí pode ter sua aplicação em melhorias do solo (reabilitação, mas também em outras aplicações) seja uma solução viável para lidar com seus resíduos (SATO et al., 2019). O material foi lavado e seco em estufa a 50ºC por 24 h. A temperatura de pirólise foi 400 ºC durante 4 h em um forno mufla com taxa de aquecimento de 3.3 ºC min^{-1}. O material foi resfriado lentamente dentro da mufla para posterior pesagem. Após o processo de pirólise, o biocarvão foi macerado em cadinho de porcelana e passado por uma peneira de malha de 2 mm. O composto orgânico comercial é aplicado rotineiramente nas áreas de Fe em reabilitação em Carajás.

Os macro e micronutrientes no composto comercial e no biocarvão de açaí foram analisados pelo método EPA 3051A e quantificados por espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). A capacidade de troca catiônica (CTC) foi medida por extração com acetato de amônio ($NH_4CH_3CO_2$) (SONG & GUO 2012). Resumidamente, 40 mL de acetato de amônio 1M foram adicionados a 0,1 g de biocarvão (1g em caso de solo), em tubo de 50 mL e subsequentemente agitado (20 min) e filtrado. Em seguida, o resíduo foi lavado com 30 mL de isopropanol (para remover o excesso de NH_4) e 40 mL de KCl 1M (para remover o NH_4 a partir de cargas de solo). O NH_4^+ contido na solução de KCl foi quantificado pelo método colorimétrico de salicilato (HAGEMANN et al. 2017), e a CTC ($cmol_c$ kg^{-1}) foi calculado normalizando a quantidade de NH_4^+ com o peso do biocarvão ou do composto (0,1 g).

2.4 Análise química do estéril de mineração após a incubação

A preparação das amostras para análises químicas incluiu secagem ao ar e peneiramento usando peneiras com 2 mm de abertura. As análises foram realizadas de acordo com a Embrapa (2017): pH foi determinado em água na proporção de 1:2.5; K e P disponível foram extraídos com solução de Mehlich-1 (Mehlich 1953), onde K foi determinado por fotometria de chama e o P foi determinado por colorimetria; Ca^{2+}, Mg^{2+} e Al^{3+} trocáveis foram extraídos com KCl 1M, onde Ca^{2+} e Mg^{2+} foram determinados por espectrometria de absorção atômica e Al^{3+} foi determinado por titulação; a acidez potencial (H+Al) foi determinada por extração com acetato de cálcio 0,5 M e quantificada por titulação. Os teores disponíveis de Fe, Cu, Zn e Mn foram extraídos em solução DTPA a pH 7,3 e determinados por espectrometria de absorção atômica, e B foi extraído com $BaCl_2$ a quente (CAMARGO et al., 2009). O N total foi extraído pelo método Kjeldahl e o $S\text{-}SO_4^{-2}$ foi extraído em solução Ca $(H_2PO_4)2.H_2O$

em ácido acético 2M contendo 500 mg kg^{-1} de P e determinado por turbidimetria (Camargo et al., 2009). A capacidade de troca catiônica (CTC) foi analisado de acordo com Song e Guo (2012). O teor de MO foi estimado pela concentração de carbono orgânico do solo determinada por combustão úmida (EMBRAPA, 2017).

2.5 Experimentos de sorção e dessorção

A capacidade máxima de sorção de P foi avaliada por método batch, segundo Graetz & Nair (2009). A 1 g de substratos incubados seco ao ar (< 2 mm), 30 mL de soluções contendo P nas concentrações 0, 40, 80, 120 e 240 mg L^{-1} na forma de KH_2PO_4 usando uma força iônica de 0,01 mol L^{-1} de KCL, pH 6,4. Todas as amostras foram agitadas por 24 h a uma temperatura entre 24 e 25 ºC, centrifugadas a 4000 rpm por 10 min e depois filtradas através de papel filtro Whatman 42. A concentração de P no sobrenadante foi analisada por colorimetria de acordo com Murphy e Riley (1962).

A capacidade máxima de sorção de P foi obtida pela forma hiperbólica do modelo de Langmuir, de acordo com a equação (1), e seus parâmetros foram obtidos pela linearização do modelo hiperbólico.

$$x/m = K_L C \beta_L / 1 + K_L C \quad (1)$$

onde x/m é a quantidade de P absorvido em mg g^{-1}; K_L é a constante de Langmuir e relacionada à energia de ligação em L mg^{-1}; C é a concentração de P na solução de equilíbrio em mg L^{-1}; β_L é a capacidade máxima de sorção de P em mg kg^{-1}.

Para a avaliação da cinética de sorção e dessorção de P, 30 mL de uma solução contendo 10 mg L^{-1} de P na forma de KH_2PO_4 a uma força iônica de 0,01 mol L^{-1} KCl a 1g de solo seco e agitado por 0,5, 1, 1,5, 2, 3, 4, 5, 6, 12 e 24h. Depois disso, cada amostra foi centrifugada e filtrada. Em seguida, as amostras foram lavadas com 30 mL de água destilada com agitação por 5 min, centrifugadas e depois filtradas como descrito acima. A dessorção foi avaliada usando somente solução de KCl a 0,01 mol L^{-1} imediatamente após a lavagem, considerando em cada amostra o tempo de sorção correspondente.

A cinética de sorção e dessorção de P foi descrita usando a equação de pseudo-primeira ordem, considerando a presença de dois tipos de locais de reação (AHARONI AND SPARKS 1991), conforme descrito por Guedes et al., (2016), de acordo com as equações (2) e (3).

$$dq/dt = k_1 \left(F_{q_{max}} - q\right) \quad \text{para } q < q_F \quad (2)$$

$$dq/dt = k_2\left[(1-F)_{q_{max}} - q\right] \quad \text{para } q \geq q_F \qquad (3)$$

onde dq/dt é a velocidade de sorção e dessorção em mg kg^{-1} h^{-1}, k_1 é a taxa de sorção ou dessorção constante para locais rápidos (h^{-1}), k_2 é a taxa de sorção ou dessorção constante para locais lentos (h^{-1}), F é a fração de locais rápidos, q é a máxima sorção ou dessorção nas condições experimentais avaliadas (mg kg^{-1}), q é a concentração de P absorvido ou absorvido e qF é a concentração de P absorvido ou dessorvido em o momento de transição de locais rápidos para locais lentos, obtido por duas linhas ajustadas a q vs dq/dt, onde qF corresponde à intercessão. O valor de F é calculado como qF/q_{max}. Se apenas um tipo de local estiver presente, F =1, o modelo coincide com a equação (2) (PEREZ-NOVO et al., 2011).

O índice de histerese (H) foi calculado de acordo com o princípio proposto Deng et al. (2010), adaptado por Guedes et al. (2016), com baseado na diferença entre áreas sob as isotermas de sorção e dessorção, conforme equação (4).

$$H = \left(\frac{As-Ad}{As}\right)\, x\, 100\% \qquad (4)$$

onde As é a área sob a isotérmica de sorção (mg h kg^{-1}) para t variando de 0 a 24 h e Ad é a área sob da isotérmica de dessorção na mesma variação de tempo (mg h kg^{-1}).

2.6 Análise estatísticas

Todas as análises forem realizadas em triplicata e os dados foram processados estatisticamente em ambiente R v3.5.3. (R Core Team 2018). Foi realizada estatística descritiva e análise de variância (ANOVA) e, quando foram observadas diferenças significativas, foi aplicado um teste post-hoc de LSD (P <0,05).

3. RESULTADOS

3.1 Condição do solo e disponibilidade de nutrientes

As misturas de estéril de mineração com composto comercial (EC) e com ambos biocarvão e composto comercial (EBC) aumentaram o pH e a CTC do estéril, enquanto a adição de ambos os compostos orgânicos aumentou o teor de MO, com maior valor obtido com a adição de composto comercial (Tabela 1).

Os teores de N, P e K aumentaram em todos os tratamentos em relação ao controle (E), principalmente com a aplicação do biocarvão (EB) (Tabela 1). Além disso, os teores de Na, S, Ca, Cu e Fe foram mais altos na EC, e a aplicação do biocarvão causou reduções na disponibilidade desses elementos, incluindo o teor de Mg, enquanto

a aplicação do biocarvão e do composto comercial (EBC) resultou em valores intermediários (Tabela 1).

Tabela 1: Alterações nos atributos do solo no estéril de mineração (E) por adição de biocarvão (EB), composto comercial (EC), e uma combinação de ambos (EBC).

Atributos		E	EC	EB	EBC
pH	-	6,4c	7,4a	6,9b	7,4a
N total	%	0,05d	0,11c	0,27a	0,22b
P	mg dm^{-3}	22,5d	49,3c	62,3a	58,5b
Na	mg dm^{-3}	32,6c	281,8a	25,1d	103,4b
K	mg dm^{-3}	57,2d	138,9c	335,7a	277,6b
S	mg dm^{-3}	30,0c	126,7a	25,6c	66,4b
Ca	$cmol_c$ dm^{-3}	2,3c	8,7a	2,3c	6,6b
Mg	$cmol_c$ dm^{-3}	3,3a	2,9b	2,8b	2,8b
MO	dag kg^{-1}	0,5c	1,7a	1,0b	1,2b
B	mg dm^{-3}	0,53a	0,58a	0,32c	0,42b
Cu	mg dm^{-3}	0,70c	0,90a	0,70c	0,80b
Fe	mg dm^{-3}	11,06c	48,20a	7,11d	30,05b
Mn	mg dm^{-3}	13,50c	12,30c	37,10a	18,3b
Zn	mg dm^{-3}	8,60a	2,50b	2,20b	1,60c
T	$cmol_c$ dm^{-3}	51,5b	86,4a	84,2a	84,2a
V	%	76,4c	89,8a	83,6b	89,8a
Argila	g kg^{-1}	270	272	272	272
Silte	g kg^{-1}	125	124	124	125
Areia	g kg^{-1}	605	604	604	603

T: CTC a pH 7; V: saturação por bases.

3.2 Sorção e dessorção acumulada e índices de histerese

O tratamento EB reduziu a sorção de P (Figura 1), a qual atingiu valor máximo de 103,4 mg kg^{-1} (Tabela 2), sendo inferior a todos os outros tratamentos. No entanto, todos os tratamentos com adição de emendas orgânicas aumentaram a dessorção de P (Figura 2), recuperando até 60% a mais P retido em comparação ao estéril sem a adição de biocarvão e/ou composto comercial. Foi observada alta correlação entre Qdmáx e pH (Figura 1).

Figura 1: Sorção de P acumulada (q_a) em função do tempo de contato em estéril de mineração de Fe (E) enriquecidos com composto comercial (EC) e biocarvão (EB) e uma combinação de ambos os compostos orgânicos (EBC).

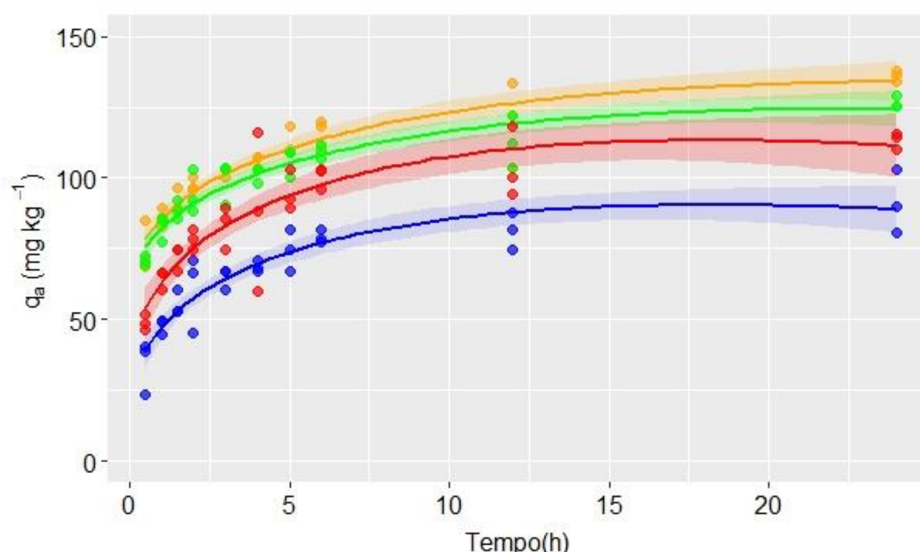
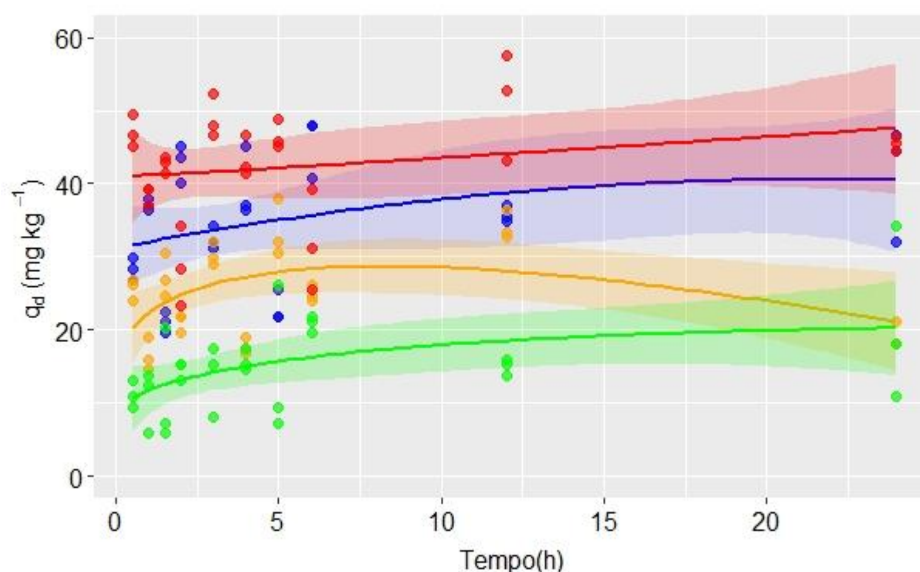


Figura 2: Dessorção acumulada de P (q_d) em função do tempo de contato em estéril de mineração de Fe (E) submetido a tratamentos com composto comercial (EC) e biocarvão (EB) e uma combinação de ambos os materiais orgânicos (EBC).



O estéril não tratado apresentou elevado índice de histerese (Tabela 2), onde se observa que mais de 78% do P foi adsorvido de forma não reversível. Por sua vez, o enriquecimento de estéril da mineração com biocarvão de açaí e composto comercial, isolados e combinados, reduziu os índices de histerese da sorção de P, favorecendo a recuperação do P absorvido, sendo que a aplicação mais eficiente do biocarvão de açaí (55%) em reduzindo essa histerese.

Tabela 2: Parâmetros cinéticos da cinética de sorção de P pelo modelo de pseudo-primeira ordem e índices de histerese para sorção em estéril de mineração de Fe (E), enriquecidos com composto orgânico (EC), biocarvão (EB) e uma combinação de ambos os materiais orgânicos (EBC).

Adsorção	qF	F	Qmax	k1	k2	
E	88,6b	0,61a	145,1b	8,11	0,04	
EC	91,5a	0,59b	155,7a	9,42	0,04	
EB	55,4d	0,54d	103,4d	3,14	0,59	
EBC	72,1c	0,57c	126,7c	4,17	0,71	
Dessorção	qF	F	H	Qmax	k1	k2
E	13,6c	0,41a	78,37a	33.0c	5,76	0,04
EC	17,3b	0,34b	65,20b	51,2a	1,69	0,13
EB	14,3c	0,31b	54,80d	45,6b	6,08	0,08
EBC	22,4a	0,45a	59,87c	49,3a	2,38	0,13

qF é a concentração de P no momento de transição dos locais de sorção ou dessorção rápidos para os lentos. F é a fração de locais de sorção ou dessorção rápidos. $Q_a$max é a quantidade máxima de sorção ou dessorção em condições experimentais; k1 e k2: Constantes relacionadas a sítios rápidos e sítios lentos, respectivamente; H: Índice de histerese (%). Nas colunas, as médias seguidas pela mesma letra não diferem no teste de tukey ($p<0,05$).

3.3 Cinética de adsorção e dessorção

Inicialmente houve uma taxa de sorção mais alta em todos os tratamentos, seguido de uma redução significativa da taxa de sorção em função da sorção acumulativa (Figura 3), mostrando valores mais altos de F, indicando um processo de sorção predominantemente rápido. Curiosamente, este processo ocorreu mais lentamente quando o biocarvão foi adicionado aos rejeitos, onde foram observados os valores mais baixos de F (Tabela 2). Além disso, a taxa de dessorção de P foi mais lenta nas EB e EC (Figura 4), gerando menores valores de F e evidenciando um processo com predominância de locais de dessorção lenta.

Figura 3: Taxas de sorção de estéril de mineração de Fe (E), enriquecidos com composto comercial (EC), biocarvão (EB) e uma combinação de ambas as emendas (EBC).

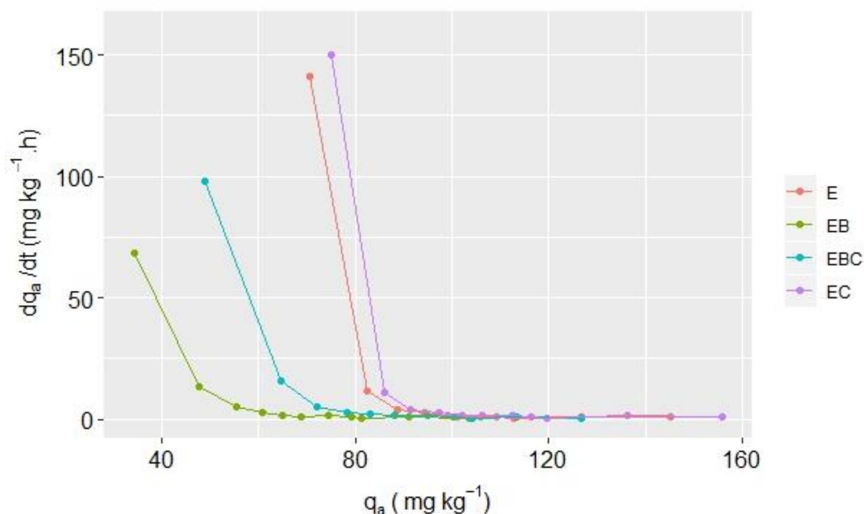
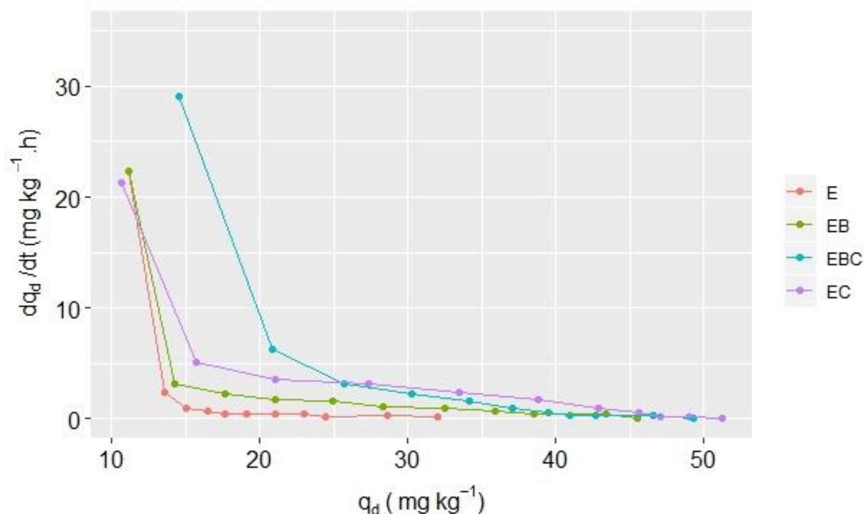


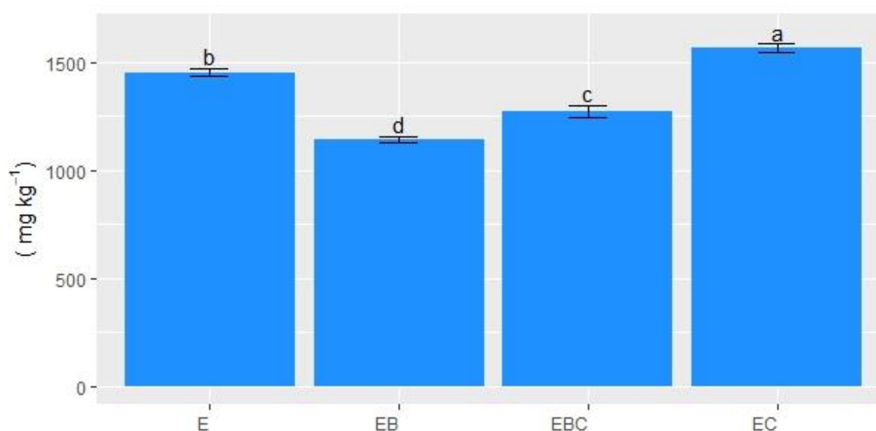
Figura 4: Taxas de dessorção de P em estéril de mineração de Fe (E), enriquecidos com composto orgânico comercial (EC), biocarvão (EB) e uma combinação de ambos os materiais orgânicos (EBC).



3.4 Capacidade máxima de adsorção

A Figura 5 mostra as reduções na capacidade máxima de absorção de P com a aplicação de biocarvão de açaí, composto comercial e a combinação de ambas as emendas orgânicas. Os tratamentos de EB e EBC reduzem significativamente a capacidade máxima de absorção de P do estéril de mineração, enquanto a adição de composto comercial (EC) aumenta a capacidade de absorção de P, contribuindo para uma maior retenção de P em comparação com o substrato da mineração não tratados (E).

Figura 5: Capacidade máxima de absorção de P em rejeitos de mineração (E), tratados com composto orgânico (EC) com biocarvão (EB) isoladamente e em combinação (EBC). Valores com a mesma letra não são significativo pelo teste post-hoc de LSD ($p<0,05$).



4. DISCUSSÃO

4.1 Influência de alterações orgânicas na disponibilidade de nutrientes em estéril de mineração

Ao aumentar o teor de MO do solo, a aplicação do biocarvão de açaí e do composto comercial teve vários efeitos benéficos no estéril de mineração examinado. O aumento do pH pode estar associada ao alto conteúdo de bases permutável presentes nesses materiais e a concentração reduzida de H^+ permutável devido a reações de absorção (TAN et al., 2017). Além disso, a alcalinidade do composto comercial e do biocarvão deve sempre ser considerada como um possível redutor da acidez do solo (TIAN et al., 2018). As elevações da CTC são comumente observadas com a adição de vários tipos de materiais orgânicos, incluindo o biocarvão, ao solo, o que ocorre principalmente devido à alta quantidade de grupos funcionais fenólicos e carboxílicos em sua estrutura, que geram forças de atração eletrostática capazes de reter grandes quantidades de bases trocáveis (CHATHURIKA et al., 2016; TIAN et al., 2018).

Outro benefício da incorporação de biocarvão ou composto comercial detectado neste estudo foi a maior disponibilidade de nutrientes em estéril de mineração enriquecidos. Isso não era esperado, pois a adição de emendas orgânicas pode reduzir a disponibilidade de alguns elementos em alguns casos. De acordo com Laird et al., (2010), a MO contida no biocarvão é capaz de fornecer parte dos nutrientes ao solo, o que também ocorre com fertilizantes orgânicos compostados. Por sua vez, pode haver

maior retenção do que disponibilidade de alguns micronutrientes, porque há uma alta quantidade de cargas na superfície. Isto, em conjunto com o aumento do pH, pode diminuir a solubilidade destes elementos (MANOLIKAKI & DIAMADOPOULOS, 2020), destacando-se a importância de testar individualmente a influencia de cada um dos eventuais alterações no substrato alvo.

O aumento da disponibilidade de alguns nutrientes foi classificado como umas das principais vantagens da aplicação de biocarvão ou composto comercial, que é uma alternativa promissora para melhorar o gerenciamento da fertilidade do solo (DING et al., 2016; LI et al., 2020). Nas áreas de mineração de Fe, a incorporação desse tipo de material orgânico pode favorecer a reabilitação de áreas impactadas, estimulando o crescimento das plantas e cobertura do solo. Entretanto, novamente, alguns estudos recomendam cautela no estabelecimento de doses orgânicas de composto, e avaliações de curto, médio e longo prazo são necessárias devido ao uso de substâncias altamente recalcitrantes, como o biocarvão (YI et al., 2020; ZHOU et al., 2020).

4.2 Influência do biocarvão e do composto comercial na adsorção e dessorção de P

A sorção inferior de P no estéril de mineração de Fe tratados com biocarvão pode estar relacionado ao aumento do pH, o que favorece um aumento da disponibilidade de P devido à desprotonação dos grupos OH^- nas superfícies de minerais de carga variável, tal como caulinita e óxidos de Fe presentes em grandes quantidades nas áreas de mineração de Fe (SOLOVITCH et al., 2010). Além disso, o biocarvão possui uma alta capacidade de retenção de cátions, o que pode causar um atraso significativo na absorção de P, porque a maior quantidade de cargas superficiais negativas gera forças de repulsão de ânions (JIANG et al., 2015). A matéria-prima utilizada para a produção do biocarvão também é um dos fatores que podem conferir uma menor capacidade de sorção de P ao biocarvão, pois determina, juntamente com a temperatura de pirólise, a formação de cargas de superficiais (VANDECASTEELE et al., 2017). Outro fator relacionado à menor sorção de P é a presença de íons coexistentes, que, por competição, reduzem a retenção de P (NGATIA et al., 2019). No presente estudo, esta foi associada a uma à forte presença de íons sulfato observada nos rejeitos não tratados, que diminuíam em presença de biocarvão.

A aplicação de biocarvão e de composto comercial resultou em maior dessorção de P, do que o estéril de mineração sem a adição desses materiais orgânicos; esse resultado pode estar relacionado à menor energia de ligação com a qual esses compostos

retêm o P no solo (HAN et al., 2018). Além disso, o biocarvão e o composto comercial são fontes potenciais de P para o solo e podem aumentar a solubilidade e a disponibilidade de P, aumentando o pH (CH'NG et al., 2014; NGATIA et al., 2017), o que concorda com os níveis de correlação observado entre $Q_d$max e pH. O aumento da dessorção de P também foi observada por Cui et al., (2011), que analisado o mesmo fenômeno com minerais de ferri-hidrito na presença de biocarvão, confirmando que, mesmo sob condições de alto teor de óxido de Fe, há aumento da dessorbabilidade de P na presença de biocarvão.

O maior efeito da histerese observado no estéril de mineração não tratados com emendas orgânicas e indica uma alta capacidade de retenção de P em um processo ligeiramente reversível. Em ambientes com altos níveis de óxidos de Fe, as interações entre fosfatos e a matriz do solo podem ser predominantemente nas reações de retenção de P devido à presença de óxidos de Fe cristalinos e amorfos, que favorecem a formação de ligações bidentadas e binucleadas em um complexo de esfera interna, mostram alta energia de ligação e impedem a dessorção do P (BARROW et al., 2015).

A aplicação de biocarvão e composto comercial aumentou a reversibilidade da absorção de P no estéril de mineração de Fe estudado, permitindo que quase 50% do P absorvido retorne à solução do solo. De acordo com Hiemstra et al., (2013), materiais orgânicos pode promover o acúmulo de ácidos orgânicos de alto/baixo peso molecular responsável pelo bloqueio dos locais de sorção de óxido de Fe e Al, o que pode resultar em maior disponibilidade de P e menor retenção de P. Além de competir com a fase mineral do solo, o biocarvão pode solubilizar grande quantidade de P (RASHMI et al., 2019). Um tendência semelhante foi observada por DeLuca et al., (2009), que relataram que a aplicação de biocarvão aumentou a disponibilidade de P mesmo sem adição de fertilizantes fosfatados. Da mesma forma, a aplicação do composto comercial pode causar um efeito semelhante, possivelmente devido à liberação de nutrientes, sendo um P um dos mais presentes (CH'NG et al., 2014).

Neste estudo, devido à alta afinidade entre o estéril de mineração e o P, é evidente a importância de condicionadores de solo, tais como biocarvão e composto comercial, para minimizar os impactos da retenção de P no solo. Espera-se que grande parte do P seja retida logo após sua aplicação nos rejeitos. Entretanto, a incorporação de biocarvão e composto comercial pode promover maior utilização de P, que é liberado mais lentamente, favorecendo a manutenção dos níveis de P por períodos mais longos, o que pode aumentar a chance de absorção pelas plantas.

4.3 Cinética de fósforo

A cinética de sorção e dessorção de P é geralmente descrita em dois momentos, de acordo com o modelo de pseudo-primeira ordem, que considera a presença de dois locais de sorção e dessorção. Assim, no primeiro momento, um fenômeno ocorre predominantemente por locais rápidos (com uma alta taxa de sorção ou dessorção) e, no segundo momento, há uma diminuição acentuada na taxa de adsorção ou dessorção, o que indica a saturação dos locais rápidos e uma predominância dos locais lentos. No presente estudo, observou-se que a sorção de P sem a adição de biocarvão ou composto comercial foi mais rápida do que a do substrato com a presença dos produtos orgânicos. Esse resultado está associado à presença de sítios de difícil acesso e ao bloqueio desses sítios (AFIF et al., 1995). De acordo com Tareq et al., (2019), o biocarvão possui estruturas microporosas cujo acesso se torna cada vez mais difícil à medida que locais mais acessíveis ficam saturados. Além disso, a dificuldade de acessar os locais de sorção também ocorre na superfície dos hidróxidos de Fe por meio de ácidos húmicos e fúlvicos, que têm capacidade de inibir temporariamente a sorção de P, mantendo-a disponível por mais tempo (FINK et al., 2016; YANG et al., 2019). A sorção atrasada de P também foi observada por Matin et al., (2020) ao estudar diferentes proporções e tipos de biocarvão, resultando em um aumento na disponibilidade de P e em uma redução na necessidade de fertilização.

A recuperação do P absorvido também foi mais lenta após tratamento com biocarvão e composto comercial, indicando que esses condicionadores de solo podem liberar o P gradualmente por períodos mais longos. Uma possível aplicabilidade disso seria o uso como fertilizantes de liberação lenta, que em solos com alto teor de óxido de Fe podem ajudar a manter a disponibilidade de P e favorecer a absorção pelas raízes e o desenvolvimento das plantas. O uso de composto orgânico como fonte de nutrientes tem sido bem estudado; no entanto, a aplicação de biocarvão ainda requer investigação mais aprofundada devido à capacidade do biocarvão para interagir com outros elementos e moléculas no solo. De acordo com Ding et al., (2016), existe um grande potencial para o uso do biocarvão como fertilizante de liberação lenta para P e outros nutrientes. Esse potencial do biocarvão foi avaliado por Xu et al., (2014), que obtiveram valores de dessorção de até 41% com a aplicação de biocarvão. No entanto, a capacidade de dessorção e a taxa de dessorção dependem diretamente da matéria-prima usada na produção de biocarvão, temperatura de pirólise e taxa de carregamento de P (DING et al., 2016).

4.4 Capacidade máxima de adsorção

As reduções na capacidade máxima de sorção de P promovidas pela adição de biocarvão reforçam o efeito benéfico desse material na manutenção da disponibilidade de P, mesmo em ambiente com alto teor de óxido de Fe. Alterações no pH do solo, juntamente com a liberação de ácidos orgânicos que impedem a fixação do P no solo e os efeitos competitivos de outros elementos no solo podem ser considerados fatores importantes para a redução da sorção de P (NGATIA et al., 2019). Nesse contexto, Nobile et al., (2020) relataram que, em áreas manejadas com adubos orgânicos, a disponibilidade de P dependia principalmente de alterações no pH e no teor de P que esses materiais adicionavam ao solo. Os benefícios do condicionamento do solo com biocarvão foram avaliados por Matin et al., (2020), que concluíram que o uso de biocarvão pode aumentar a disponibilidade de fósforo mesmo após um curto período de aplicação, reduzindo a necessidade de fertilização. Portanto, nas áreas de mineração de Fe, a revegetação pode se beneficiar da aplicação desses materiais para aumentar a eficiência da fertilização com fosfato.

5. CONCLUSÃO

Este estudo avaliou o efeito da aplicação de composto comercial e biocarvão de açaí na cinética de sorção e dessorção de P, bem como seus efeitos na histerese em estéril de mineração de Fe da Província Mineral de Carajás, e observou-se que a aplicação de biocarvão de açaí reduziu a sorção de P, enquanto que a adição de composto comercial e biocarvão aumentaram a dessorção desse nutriente. O biocarvão de açaí e composto comercial promoveu uma redução significativa nos índices de histerese; no entanto, a maior redução com este fenômeno ocorreu com o uso de biocarvão sozinho. Além disso, observou-se que a aplicação de biocarvão reduziu a taxa de sorção, gerando um atraso na retenção de P, e gerando maior disponibilidade de P por um período mais longo.

Portanto, este estudo mostrou que o composto comercial e biocarvão podem ser úteis na reabilitação de áreas impactadas pela mineração de Fe, como forma de maximizar os benefícios da fertilização com fosfato. No entanto, estes compostos podem causar efeitos diferentes na dinâmica de fósforo em estéril de mineração, e é importante considerar seus efeitos em outros elementos, tais como os micronutrientes, cuja disponibilidade pode ser afetada.

REFERÊNCIAS

AFIF, E., BARRÓN, V.; TORRENT, J. Organic matter delays but does not prevent phosphate sorption by cerrado soils from Brazil. **Soil Science**, *159*(3), 207–211. 1995. doi:10.1097/00010694-199503000-00008

AHARONI, C.; SPARKS, D. L. Kinetics of Soil Chemical Reactions-A Theoretical Treatment. In D. L. Sparks & D. L. Suarez (Eds.), **Rates of Soil Chemical Processes** (pp. 1–18). Madson: Soil Science Society of America. 1991. doi:10.2136/sssaspecpub27.c1

AUDETTE, Y.; O'HALLORAN, I. P..; PAUL VORONEY, R. Kinetics of phosphorus forms applied as inorganic and organic amendments to a calcareous soil. **Geoderma**, *262*, 119–124. 2016. 2016. doi:10.1016/j.geoderma.2015.08.021

BARROW, N. J. A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. **European Journal of Soil Science,** *66*(1). 2015. doi:10.1111/ejss.12198_2

BATEMAN, A. M. et al. Inorganic soil amendments alter seedling performance of native plant species in post-mining arid zone rehabilitation. **Journal of Environmental Management**, *241*, 179–186. 2019. 2019. doi:10.1016/J.JENVMAN.2019.04.022

CAMARGO, O. A. et al. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do IAC. Technical Bulletin** (Vol. 106). Campinas: Instituto Agronômico de Campinas. 2009.

CH'NG, H. Y., et al. Improving Phosphorus Availability in an Acid Soil Using Organic Amendments Produced from Agroindustrial Wastes. **The Scientific World Journa***l*, *2014*, 1–6. 2014. doi:10.1155/2014/506356

CHATHURIKA, J. A. S. et al. Woodchip biochar with or without synthetic fertilizers affects soil properties and available phosphorus in two alkaline, chernozemic soils. **Canadian Journal of Soil Science,** *96*(4), 472–484. 2016. 2016. doi:10.1139/cjss-2015-0094

Cui, H. J., et al. Enhancing phosphorus availability in phosphorus-fertilized zones by reducing phosphate adsorbed on ferrihydrite using rice straw-derived biochar. **Journal of Soils and Sediments**, *11*(7), 1135–1141. 2011. doi:10.1007/s11368-011-0405-9

DELUCA, T. H. et al. Biochar Effects on Soil Nutrient Transformations. In J. Lehmann & S. Joseph (Eds.), **Biochar for Environmental Management: Science and technology** (pp. 251–270). London: Earthscan. 2009. doi:10.4324/9781849770552-21

DENG, J., et al. Quantifying hysteresis of atrazine desorption from a sandy loam soil. **Journal of Environmental Sciences**, *22*(12), 1923–1929. 2010. doi:10.1016/S1001-0742(09)60340-5

DING, Y. et al. Biochar to improve soil fertility. A review. **Agronomy for Sustainable Development**. Springer-Verlag France. 2016. doi:10.1007/s13593-016-0372-z

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuári***a* (3rd ed.). Rio de Janeiro: Embrapa Solos. 2017.

FINK, J. R. et al. Iron oxides and organic matter on soil phosphorus availability. **Ciência e Agrotecnologia,** *40*(4), 369–379. 2016. doi:10.1590/1413-

70542016404023016

GASTAUER, M. et al. Mine land rehabilitation in Brazil: goals and techniques in the context of legal requirements. Ambio 48(1):1–5, 2018.

GRAETZ, D. A.; NAIR, V. D. Phosphorus sorption isotherm determination. In J. L. Kovar & G. M. Pierzynski (Eds.), **Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters**. (Vol. 408, pp. 33–37). Raleigh, NC: North Carolina State University. 2009

GUEDES, R. S. et al. Adsorption and desorption kinetics and phosphorus hysteresis in highly weathered soil by stirred flow chamber experiments. **Soil and Tillage Research,** *162*, 46–54. 2016. doi:10.1016/j.still.2016.04.018

HAGEMANN, N. et al. Nitrate capture and slow release in biochar amended compost and soil. **PLOS ONE,** *12*(2), e0171214. 2017. doi:10.1371/journal.pone.0171214

HAN, Y. CHOI, B.; CHEN, X. Adsorption and Desorption of Phosphorus in Biochar-Amended Black Soil as Affected by Freeze-Thaw Cycles in Northeast China. **Sustainability**, *10*(5), 1574. 2018. 2018. doi:10.3390/su10051574

HEMATI MATIN, N. et al. Almond and walnut shell-derived biochars affect sorption-desorption, fractionation, and release of phosphorus in two different soils. **Chemosphere**, *241*, 124888. 2020. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.124888

HIEMSTRA, T. et al. Natural and pyrogenic humic acids at goethite and natural oxide surfaces interacting with phosphate. **Environmental Science and Technolog***y*, *47*(16), 9182–9189. 2013. doi:10.1021/es400997n

JIANG, J., et al. Mobilization of phosphate in variable-charge soils amended with biochars derived from crop straws. **Soil and Tillage Research**, *146*(PB), 139–147. 2015.doi:10.1016/j.still.2014.10.009

JIAO, Y. et al. The spatial distribution of phosphorus and their correlations in surface sediments and pore water in Lake Chaohu, China. **Environmental Science and Pollution Research**, *25*(26), 25906–25915. 2018. doi:10.1007/s11356-018-2606-x

LAIRD, D. et al. Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil. **Geoderm***a*, *158*(3–4), 436–442. 2010. doi:10.1016/j.geoderma.2010.05.012

LI, H.; LI, Y.; XU, Y.; LU, X. Biochar phosphorus fertilizer effects on soil phosphorus availability. **Chemosphere,** *244*, 125471. 2020. 2020. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.125471

Manolikaki, I., & Diamadopoulos, E. (2020). Agronomic potential of biochar prepared from brewery byproducts. **Journal of Environmental Management,** *255*, 109856. doi:10.1016/j.jenvman.2019.109856

MEHLICH, A. Determination of P, Ca, Mg, K, Na, and NH4. North Carolina Soil Testing Laboratories. Raleigh: University of N. Carolina. 1953.

MOSQUERA-VIVAS, C. S. et al. Adsorption-desorption and hysteresis phenomenon of tebuconazole in Colombian agricultural soils: Experimental assays and mathematical approaches. **Chemosphere**, *190*, 393–404. 2018. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.09.143

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta,** *27*(C), 31–36. 1962. 1962. doi:10.1016/S0003-2670(00)88444-5

NGATIA, L. W. et al. Biochar Phosphorus Sorption-Desorption: Potential Phosphorus Eutrophication Mitigation Strategy. In **Biochar - An Imperative Amendment for Soil and the Environment** (pp. 1–15). IntechOpen. 2019. doi:10.5772/intechopen.82092

NGATIA, L. W. et al. Potential phosphorus eutrophication mitigation strategy: Biochar carbon composition, thermal stability and pH influence phosphorus sorption. **Chemosphere,** *180*, 201–211. 2017. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.04.012

NOBILE, C. M. et al. Phosphorus sorption and availability in an andosol after a decade of organic or mineral fertilizer applications: Importance of pH and organic carbon modifications in soil as compared to phosphorus accumulation. **Chemosphere,** *239*, 124709. 2020. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.124709

PÉREZ-NOVO, C. et al. Influence of phosphorus on Cu sorption kinetics: Stirred flow chamber experiments. **Journal of Hazardous Material***s*, *185*(1), 220–226. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.09.021

R CORE TEAM. R: A Language and Environment for Statistical Computing. Viena, Austria. http://www.r-project.org/. 2018.

RASHMI, I.; JHA, P.; BISWAS, A. K. Phosphorus Sorption and Desorption in Soils Amended with Subabul Biochar. **Agricultural Researc***h*. 2019. doi:10.1007/s40003-019-00437-3

Solovitch, N., et al. Concurrent aggregation and deposition of TiO2 nanoparticles in a sandy porous media. **Environmental Science and Technology,** *44*(13), 4897–4902. 2010. doi:10.1021/es1000819

SONG, W.; GUO, M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, *94*, 138–145. 2012. doi:10.1016/j.jaap.2011.11.018

SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry** (2nd ed.). Burlington: Elsevier Inc. 2003.

TAN, Z.; LIN, C. S. K.; JI, X.; RAINEY, T. J. Returning biochar to fields: A review. **Applied Soil Ecology.** Elsevier B.V. 2017. doi:10.1016/j.apsoil.2017.03.017

TAREQ, R.; AKTER, N.; AZAM, M. S. Biochars and Biochar Composites: Low-Cost Adsorbents for Environmental Remediation. In Y. S. Ok, N. Bolan, D. C. W. Tsang, & J. M. Novak (Eds.), **Biochar from Biomass and Waste** (pp. 169–209). Elsevier. 2019. doi:10.1016/B978-0-12-811729-3.00010-8

THISTLE, J.; LANGSTON, N. Entangled histories: Iron ore mining in Canada and the United States. **Extractive Industries and Society**, *3*(2), 269–277. 2016. doi:10.1016/j.exis.2015.06.003

TIAN, X. et al. Biochar derived from corn straw affected availability and distribution of soil nutrients and cotton yield. **PLOS ONE,** *13*(1), e0189924. 2018. doi:10.1371/journal.pone.0189924

VANDECASTEELE, B. et al. Feedstock Mixture Composition as Key Factor for C/P

Ratio and Phosphorus Availability in Composts: Role of Biodegradation Potential, Biochar Amendment and Calcium Content. **Waste and Biomass Valorization**, *8*(8), 2553–2567. 2017. doi:10.1007/s12649-016-9762-3

WEI, Y. et al. Changes in phosphorus fractions during organic wastes composting from different sources. **Bioresource Technology**, *189*, 349–356. 2015. doi:10.1016/j.biortech.2015.04.031

XU, G. et al. Biochar had effects on phosphorus sorption and desorption in three soils with differing acidity. **Ecological Engineering**, *62*, 54–60. 2014. doi:10.1016/j.ecoleng.2013.10.027

YANG, X.; CHEN, X.; YANG, X. Effect of organic matter on phosphorus adsorption and desorption in a black soil from Northeast China. **Soil and Tillage Research,** *187*(October 2017), 85–91. 2019. doi:10.1016/j.still.2018.11.016

YI, Q. et al. Temporal physicochemical changes and transformation of biochar in a rice paddy: Insights from a 9-year field experiment. **Science of The Total Environmen***t*, 137670. 2020. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.137670

ZHOU, C. et al. Biochar addition to forest plantation soil enhances phosphorus availability and soil bacterial community diversity. **Forest Ecology and Management,** *455*. doi:10.1016/j.foreco.2019.117635